

**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <b>A01N 25/28</b></p>	<b>A1</b>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/13503</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. März 2000 (16.03.00)</p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/06199</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 24. August 1999 (24.08.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 40 582.0      5. September 1998 (05.09.98)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WOLF, Hilmar [DE/DE]; Zum Bräuhaus 14, D-40764 Langen- feld (DE). WEISSMÜLLER, Joachim [DE/DE]; Carl-Langhans-Strasse 53, D-40789 Monheim (DE).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/06199</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 24. August 1999 (24.08.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 40 582.0      5. September 1998 (05.09.98)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WOLF, Hilmar [DE/DE]; Zum Bräuhaus 14, D-40764 Langen- feld (DE). WEISSMÜLLER, Joachim [DE/DE]; Carl-Langhans-Strasse 53, D-40789 Monheim (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/06199</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 24. August 1999 (24.08.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 40 582.0      5. September 1998 (05.09.98)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WOLF, Hilmar [DE/DE]; Zum Bräuhaus 14, D-40764 Langen- feld (DE). WEISSMÜLLER, Joachim [DE/DE]; Carl-Langhans-Strasse 53, D-40789 Monheim (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>			
<p>(54) Title: MICROCAPSULE FORMULATIONS</p> <p>(54) Bezeichnung: MIKROKAPSEL-FORMULIERUNGEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to novel microcapsule formulations consisting of the following: A) a particulate disperse phase consisting of a) a reaction product of at least one diamine, polyamine, dialcohol, polyalcohol and/or aminoalcohol and an isocyanate mixture characterised in the description, optionally mixed with toluene diisocyanate; b) at least one agrochemical active agent from a particular group of substances and c) optionally, additives and B) a liquid, aqueous phase. The invention also relates to a method for producing the inventive formulations and to their use for applying the active agents that they contain.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Neue Mikrokapsel-Formulierungen aus A) einer teilchenförmigen dispersen Phase aus a) einem Reaktionsprodukt von mindestens einem Diamin, Polyamin, Dialkohol, Polyalkohol und/oder Aminoalkohol mit einem Isocyanat-Gemisch, das bei der Dimerisierung und/oder Trimerisierung von Hexamethylen-1,6-diisocyanat der Formel (I): <math>\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}</math> und/oder bei der Umsetzung von Hexamethylen-1,6-diisocyanat der Formel (I) mit Wasser und/oder Kohlendioxid anfällt, gegebenenfalls im Gemisch mit Toluylendiisocyanat; b) mindestens einem agrochemischen Wirkstoff aus einer bestimmten Gruppe von Substanzen sowie; c) gegebenenfalls Zusatzstoffen; und B) einer flüssigen, wäßrigen Phase, ein Verfahren zur Herstellung dieser Formulierungen und deren Verwendung zur Applikation der enthaltenen Wirkstoffe.</p>				



# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						



### Mikrokapsel-Formulierungen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Mikrokapsel-Formulierungen von agrochemischen Wirkstoffen, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Applikation von agrochemischen Wirkstoffen.

Es ist bereits bekannt, agrochemische Wirkstoffe in Form von emulgierbaren Konzentraten oder benetzbaren Pulvern mit Wasser zu verrühren und die dabei entstehende, anwendungsfertigen Spritzflüssigkeiten auf die Pflanzen zu sprühen. Nachteilig an diesem Verfahren ist, daß häufig ein hoher Aufwand betrieben werden muß, um einen ausreichenden Schutz für die Personen zu gewährleisten, die diese Spritzflüssigkeiten ausbringen.

Weiterhin wurde schon beschrieben, daß sich agrochemische Wirkstoffe in Form von wäßrigen Mikrokapsel-Suspensionen applizieren lassen (vgl. DE-A 3 016 189, DE-B 1 185 15, DE-B 1 248 016 und DE-A 2 734 577). Ungünstig ist jedoch, daß derartige Zubereitungen in vielen Fällen zur Agglomeration neigen und die enthaltenen aktiven Komponenten nicht immer in der gewünschten Menge und über den angestrebten längeren Zeitraum freigesetzt werden.

Schließlich geht aus der WO 98-29 360 hervor, daß sich Pflanzennährstoffe mit Hilfe von Isocyanat-Gemischen und Polyolen mikroverkapseln lassen. Der Einsatz solcher Isocyanat-Gemische zur Mikroverkapselung von agrochemischen Wirkstoffen wurde aber bisher noch nicht offenbart.

Es wurden nun neue Mikrokapsel-Formulierungen gefunden, die aus

A) einer teilchenförmigen dispersen Phase aus

a) einem Reaktionsprodukt von



- 5
- mindestens einem Diamin, Polyamin, Dialkohol, Polyalkohol und/oder Aminoalkohol mit
  - einem Isocyanat-Gemisch, das bei der Dimerisierung und/oder Trimerisierung von Hexamethylen-1,6-diisocyanat der Formel
- $$\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO} \quad (\text{I})$$
- 10
- und/oder bei der Umsetzung von Hexamethylen-1,6-diisocyanat der Formel (I) mit Wasser und/oder Kohlendioxid anfällt,
- gegebenenfalls im Gemisch mit Toluylendiisocyanat,
- 15
- b)
- mindestens einem fungiziden Wirkstoff aus der Gruppe der Amino-Derivate, der Morpholin-Derivate oder der Azol-Derivate und/oder
- mindestens einem insektiziden Wirkstoff aus der Gruppe der Phosphorsäureester, der Pyrethroide oder der Carbamate und/oder
- 20
- mindestens einem herbiziden Wirkstoff aus der Gruppe der Acetanilide sowie
- 25
- c)
- gegebenenfalls Zusatzstoffen besteht, wobei die Teilchen der dispersen Phase eine mittlere Partikelgröße zwischen 1 und 20  $\mu\text{m}$  aufweisen und
- B)
- einer flüssigen, wäßrigen Phase bestehen.
- 30



Weiterhin wurde gefunden, daß sich erfindungsgemäße Mikrokapsel-Formulierungen herstellen lassen, indem man

α) in einem ersten Schritt

5

mindestens einen fungiziden Wirkstoff aus der Gruppe der Amino-Derivate, der Morpholin-Derivate oder der Azol-Derivate und/oder

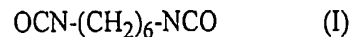
10

mindestens einen insektiziden Wirkstoff aus der Gruppe der Phosphorsäure-ester, der Pyrethroide oder der Carbamate und/oder

mindestens einen herbiziden Wirkstoff aus der Gruppe der Acetanilide mit

15

- einem Isocyanat-Gemisch, das bei der Dimerisierung und/oder Trimerisierung von Hexamethylen-1,6-diisocyanat der Formel



20

und/oder bei der Umsetzung von Hexamethylen-1,6-diisocyanat der Formel (I) mit Wasser und/oder Kohlendioxid anfällt,

gegebenenfalls im Gemisch mit Toluylendiisocyanat,

25

sowie gegebenenfalls mit einem organischen Lösungsmittel und gegebenenfalls einem Emulgator vermischt,

β) die so hergestellte Mischung dann in einem zweiten Schritt in Wasser, gegebenenfalls im Gemisch mit Zusatzstoffen, dispergiert und

30

γ) die so hergestellte Dispersion in einem dritten Schritt mit mindestens einem Diamin, Polyamin, Dialkohol, Polyalkohol und/oder Aminoalkohol, gegebe-



nenfalls im Gemisch mit Wasser, versetzt und danach gegebenenfalls noch Zusatzstoffe hinzufügt.

5 Schließblich wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen sehr gut zur Applikation der enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum geeignet sind.

10 Es ist als äußerst überraschend zu bezeichnen, daß die erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen besser zur Applikation der enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe geeignet sind als die konstitutionell ähnlichsten, vorbekannten Zubereitungen.

15 Unerwartet ist vor allem, daß sich von den zahlreichen in Frage kommenden Isocyanaten gerade das oben erwähnte Isocyanat-Gemisch, bzw. Gemisch von Isocyanat-Reaktionsprodukten, besonders gut zur Herstellung von Mikrokapsel-Formulierungen mit den gewünschten Eigenschaften einsetzen läßt.

20 Die erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen zeichnen sich durch eine Reihe von Vorteilen aus. So sind sie in der Lage, die aktiven Komponenten über einen längeren Zeitraum in der jeweils erforderlichen Menge freizusetzen. Günstig ist auch, daß die Pflanzenverträglichkeit der enthaltenen Wirkstoffe verbessert wird und außerdem auch die akute Toxizität der aktiven Komponenten vermindert wird, so daß die Ausbringung der Mikrokapsel-Formulierungen für das Bedienungspersonal auch ohne große Sicherheitsvorkehrungen unproblematisch ist.

25 Die erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen sind durch die in der dispergierten und der flüssigen Phase enthaltenen Bestandteile charakterisiert.

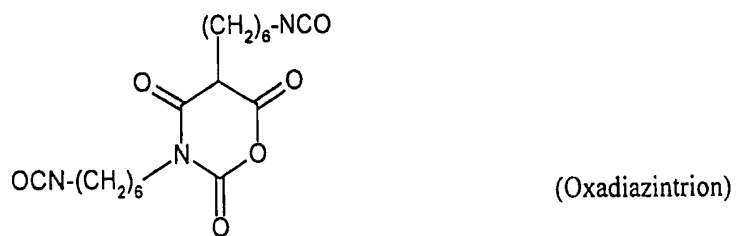
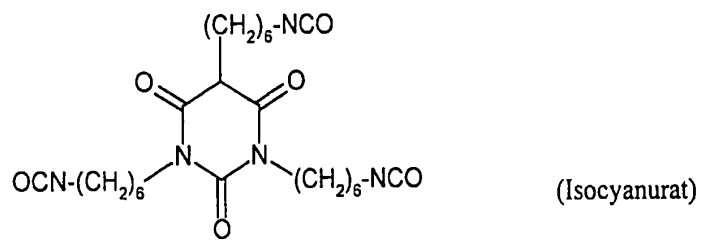
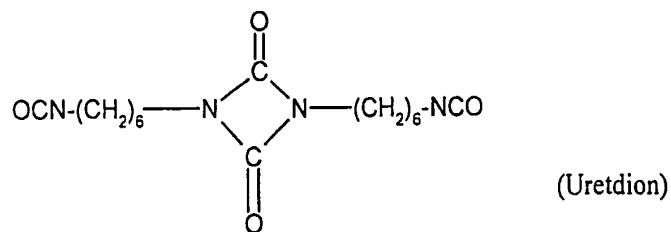
30 Das unter (a) genannte Isocyanat-Gemisch fällt an bei der Dimerisierung und/oder Trimerisierung von Hexamethylen-1,6-diisocyanat und/oder bei der Umsetzung von 1 mol Hexamethylen-1,6-diisocyanat und/oder dessen Dimeren oder Trimeren mit 0,25 bis 0,5 mol Wasser und/oder 0,5 mol Kohlendioxid. Bei diesen Reaktions-



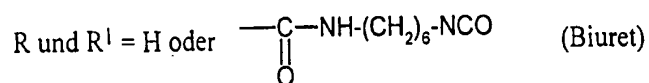
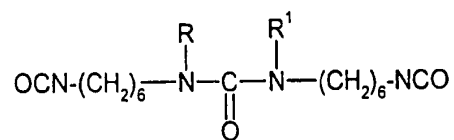
produkten handelt es sich demgemäß um Urettdione, Isocyanurate, Biurete und/oder Oxadiazintrione des Hexamethylen-1,6-diisocyanats der Formel (I).

Bevorzugt sind Gemische, in denen Isocyanate der Formeln

5



10



15

enthalten sind.



Als Beispiele für derartige Isocyanat-Gemische seien genannt:

Desmodur® N 3200

5 Desmodur® N 3300

Desmodur® N 3400

2H-1,3,5-Oxadiazin-2,4,6-(3H, 5H)-trion-3,5-bis-(6-isocyanato-hex-1-yl)

Die unter (a) aufgeführten Isocyanat-Gemische bzw. Reaktionsprodukte von  
10 Isocyanat-Gemischen sind bekannt (vgl. WO 98-29 360). Gleiches gilt für das  
ebenfalls unter (a) erwähnte Toluylendiisocyanat.

Als Amine der unter (a) aufgeführten Gruppen kommen vorzugsweise aliphatische  
und alicyclische primäre und sekundäre Diamine und Polyamine in Betracht. Als  
15 Beispiele genannt seien

Ethylendiamin-(1,2), Diethylentriamin, Triethylentetramin, Bis-(3-aminopropyl)-  
amin, Bis-(2-methylaminoethyl)-methylamin, 1,4-Diamino-cyclohexan, 3-Amino-1-  
methyl-aminopropan, N-Methyl-bis-(3-aminopropyl)-amin, 1,4-Diamino-n-butan  
und 1,6-Diamino-n-hexan.

20 Diese Diamine und Polyamine sind bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Als Alkohole der unter (a) aufgeführten Gruppen kommen vorzugsweise primäre und  
sekundäre, aliphatische Dialkohole und Polyalkohole in Frage. Als Beispiele seien  
25 genannt:

Ethandiol, Propandiol-(1,2), Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4), Pentandiol-(1,5),  
Hexandiol-(1,6), Glycerin und Diethylenglykol.

Diese Dialkohole und Polyalkohole sind ebenfalls bekannt.



Als Beispiele für einen der unter (a) aufgeführten Aminoalkohole sei Triethanolamin genannt. Auch diese Aminoalkohole sind bekannt.

5 In den erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen können einer oder mehrere der unter (b) aufgeführten agrochemischen Wirkstoffe enthalten sein.

Bevorzugte fungizide Wirkstoffe sind dabei Amino-Derivate, wie 8-(1,1-Dimethyl-ethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4,5]decan-2-methanamin (Spiroxamine) und Fenpropidin, und außerdem Morpholin-Derivate, wie Aldimorph, Dodemorph und  
10 Fenpropimorph.

Bevorzugte fungizide Wirkstoffe sind im vorliegenden Zusammenhang auch Triadimefon, Triadimenol, Bitertanol, Dichlobutrazol, Tebuconazol, Propiconazol, Difenconazol, Cyproconazol, Flutriafol, Hexaconazol, Myclobutanil, Penconazol,  
15 Etaconazol, Bromuconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Tetraconazol, Diniconazol, Flusilazol, Prochloraz, Metconazol, Ipconazol, Fluquinconazol, Triticonazol, Triflumizol, Imibenconazol, Imazalil und 2-[2-(1-Chlor-cyclopropyl)-3-(2-chlor-phenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazol-3-thion.

20 Als insektizide Wirkstoffe der unter (b) aufgeführten Gruppen seien vorzugsweise genannt

Azinphos-methyl, Azinphos-ethyl, Bromophos A, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Dichlorphos, Edifenphos, Fenamiphos, Isofenphos, Malathion, Mesulfenphos, Parathion A, Parathion M, Pirimiphos, Profenofos, Pyraclophos, Tebupirimfos,  
25 Betacyfluthrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Transfluthrin und Lambda-cyhalothrin,

und ferner

Aldicarb, Aldoxycarb, Aminocarb, Bendiocarb, Bufencarb, Butacarb, Butocarboxim, Butoxycarboxim, 2-sek-Butyl-phenyl-methylcarbamate, Carbanolate, Carbaryl,  
30 Carbofuran, Cartap, Decarbofuran, Dimetilan, Dioxacarb, Ethiofencarb, Fenethacarb, Formetanate, Formparanate, Isoprocarb, Methiocarb, Methomyl, Mexacarbate,



Nabam, Nitrilacarb, Oxamil, Pirimicarb, Promecarb, Propomer, Thiofanox, Thiocarboxim Thiram, Trimethylphenyl-methylcarbammat, 3,4-Xylyl-methylcarbammat und 3,5-Xylyl-methylcarbammat.

- 5 Als herbizide Wirkstoffe der unter (b) aufgeführten Acetanilide seien vorzugsweise genannt:

Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor, Petrilachlor und Propachlor.

- 10 Als Zusatzstoffe, die in den erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen enthalten sein können, kommen organische Solventien, Emulgatoren, Schutzkolloide, Verdicker, Konservierungsmittel, Entschäumer, Kältestabilisatoren und Neutralisationsmittel in Frage.

- 15 Als organische Solventien kommen dabei alle üblichen organischen Lösungsmittel in Betracht, die einerseits mit Wasser wenig mischbar sind, andererseits aber die eingesetzten agrochemischen Wirkstoffe gut lösen. Vorzugsweise genannt seien aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol, Solvesso®, Tetrachlormethan, Chloroform, Methylenchlorid und Dichlor-  
20 ethan, außerdem Ester, wie Ethylacetat, und Alkancarbonsäureamide, wie Octancarbonsäuredimethylamid und Decancarbonsäuredimethylamid.

- Als Emulgatoren kommen übliche, in Formulierungen von agrochemischen Wirkstoffen vorhandene oberflächenaktive Substanzen in Frage. Beispielhaft genannt  
25 seien ethoxylierte Nonylphenole, Polyethylenglykolether von linearen Alkoholen, Umsetzungsprodukte von Alkylphenolen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, weiterhin Fettsäureester, Alkylsulfonate, Alkylsulfate und Arylsulfate.

- Als Schutzkolloide (Dispergiermittel) kommen alle üblicherweise für diesen Zweck  
30 eingesetzten Substanzen in Betracht. Vorzugsweise genannt seien natürliche und synthetische wasserlösliche Polymere, wie Gelatine, Stärke und Cellulose-Derivate,



insbesondere Celluloseester und Celluloseether, wie Methylcellulose, ferner Polyvinylalkohole, teilhydrolysierte Polyvinylacetate, Ligninsulfonate, Polyvinylpyrrolidone und Polyacrylamide.

5 Als Verdicker kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenbehandlungsmitteln einsetzbaren Stoffe in Frage. Bevorzugt sind Kelzan® (thixotropes Verdickungsmittel auf Xanthan-Basis), Kieselsäuren und Attapulgit.

10 Als Konservierungsmittel kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenbehandlungsmitteln vorhandenen Substanzen in Betracht. Als Beispiele genannt seien Preventol® und Proxel®.

15 Als Entschäumer kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenbehandlungsmitteln einsetzbaren Stoffe in Frage. Vorzugsweise genannt seien Silan-Derivate, wie Polydimethyl-siloxane, und Magnesiumstearat.

20 Als Kältestabilisatoren können alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenbehandlungsmitteln einsetzbaren Stoffe fungieren. Beispielhaft genannt seien Harnstoff, Glycerin und Propylenglykol.

Als Neutralisationsmittel kommen übliche Säuren und Basen in Betracht. Beispielhaft genannt seien Phosphorsäure und wäßrige Ammoniak-Lösung.

25 Die Teilchen der dispersen Phase weisen eine mittlere Partikelgröße auf, die im allgemeinen zwischen 1 und 20 µm, vorzugsweise zwischen 3 und 15 µm liegt.

30 Die wäßrige Phase der erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen besteht im wesentlichen aus Wasser. Sie kann außerdem auch Zusatzstoffe, wie Emulgatoren, Schutzkolloide, Konservierungsmittel, Entschäumer, Kältestabilisatoren und Neutralisationsmittel enthalten.



Vorzugsweise kommen hierbei diejenigen Komponenten in Betracht, die für diese Substanzen bereits als bevorzugt genannt wurden. Darüber hinaus können in der wäßrigen Phase auch geringe Mengen organischer Solventien sowie an den übrigen Bestandteilen der dispersen Phase enthalten sein.

5

Die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen kann innerhalb eines bestimmten Bereiches variiert werden. Der Anteil der dispersen Phase in Bezug auf die gesamte Formulierung liegt im allgemeinen zwischen 30 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 40 und 60 Gew.-%. Auch innerhalb der dispersen Phase kann der Anteil der einzelnen Bestandteile innerhalb eines bestimmten Bereiches variiert werden. So liegen in der dispersen Phase die Konzentrationen

10

- an Reaktionsprodukt aus Isocyanat-Gemisch und Diamin, Polyamin, Dialkohol, Polyalkohol und/oder Aminoalkohol im allgemeinen zwischen 1 und 2 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 10 Gew.-%,

15

- an agrochemischen Wirkstoffen im allgemeinen zwischen 10 und 90 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 20 und 80 Gew.-% und

20

- an Zusatzstoffen im allgemeinen zwischen 0 und 90 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 80 Gew.-%.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen erfolgt nach der Verfahrensweise der Mikroverkapselung.

25

Im allgemeinen geht man dabei so vor, daß man im ersten Schritt des Verfahrens (Stufe  $\alpha$ ) eine Lösung aus einem oder mehreren agrochemischen Wirkstoffen, Isocyanat-Gemisch sowie gegebenenfalls aus organischem Lösungsmittel und Emulgator herstellt. Handelt es sich bei dem agrochemischen Wirkstoff um eine Festsubstanz, so setzt man diesen im allgemeinen in Form einer Lösung in einem organischen Solvens ein. Ist der agrochemische Wirkstoff bei Raumtemperatur

30



flüssig, so erübrigt sich die Verwendung eines organischen Lösungsmittels. Als agrochemische Wirkstoffe, organische Lösungsmittel und Emulgatoren kommen hierbei vorzugsweise diejenigen Substanzen in Frage, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen als bevorzugt genannt wurden.

Die Mengen an den einzelnen Bestandteilen werden so gewählt, daß sie in der resultierenden dispersen Phase in den Konzentrationen vorliegen, die schon als bevorzugt genannt wurden. Dabei kann das Verhältnis von dem unter (a) genannten Isocyanat-Gemisch zu Toluylendiisocyanat in einem bestimmten Verhältnis variiert werden. Auf 1 Gew.-Teil an dem unter (a) genannten Isocyanat-Gemisch setzt man im allgemeinen zwischen 0 und 10 Gew.-Teile, vorzugsweise zwischen 0 und 5 Gewichtsteile an Toluylendiisocyanat ein.

Die in der Stufe  $\alpha$  des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Lösung wird im zweiten Schritt des Verfahrens (Stufe  $\beta$ ) in Wasser, gegebenenfalls im Gemisch mit Zusatzstoffen dispergiert.

Als Zusatzstoffe kommen hierbei Schutzkolloide und Emulgatoren in Betracht. Vorzugsweise in Frage kommen diejenigen Substanzen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen als Schutzkolloide bzw. Emulgatoren bevorzugt genannt wurden.

Zur Herstellung der Dispersionen können alle für derartige Zwecke üblichen Apparate eingesetzt werden, die starke Scherkräfte erzeugen. Beispielfhaft genannt seien Rotor-Stator-Mischer und Strahldispersatoren.

Die in der Stufe  $\beta$  des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Dispersion wird im dritten Schritt des Verfahrens (Stufe  $\gamma$ ) unter Rühren zunächst mit mindestens einem Diamin, Polyamin, Dialkohol, Polyalkohol und/oder Aminoalkohol versetzt. Dabei werden die Amin- bzw. Alkohol-Komponenten zweckmäßigerweise in



wäßriger Lösung zugefügt. Nach Beendigung der zur Kapselbildung führenden Reaktion wird gegebenenfalls noch mit Zusatzstoffen versetzt.

5 Als Reaktionskomponenten kommen hierbei vorzugsweise alle diejenigen Diamine, Polyamine, Dialkohole, Polyalkohole und Aminoalkohole in Betracht, die schon im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Mikro kapsel-Formulierungen als bevorzugt genannt wurden.

10 Als Zusatzstoffe kommen bei der Durchführung der Stufe  $\gamma$  des erfindungsgemäßen Verfahrens Verdicker, Konservierungsmittel, Entschäumer, Kältestabilisatoren und Neutralisationsmittel in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind dabei diejenigen Substanzen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Mikro kapsel-Formulierungen als bevorzugte Verdicker, Konservierungsmittel, Entschäumer, Kältestabilisatoren und Neutralisationsmittel genannt wurden.

15 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das Verhältnis von Isocyanat zu Amin- bzw. Alkohol-Komponenten in einem bestimmten Bereich variiert werden. Im allgemeinen setzt man auf 1 mol an Isocyanat 0,8 bis 1,5 Äquivalente an Amin- bzw. Alkohol-Komponente ein. Bevorzugt wählt man die Mengen  
20 an Isocyanat und Amin bzw. Alkohol so, daß äquimolare Mengen an Isocyanat-Gruppen und an Amino- bzw. Hydroxy-Gruppen vorhanden sind.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens innerhalb eines bestimmten Bereiches variiert werden. Man arbeitet bei  
25 der Durchführung

- der ersten Stufe im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 0°C und 40°C, vorzugsweise zwischen 2°C und 30°C,
- 30 - der zweiten Stufe im allgemeinen bei Temperaturen zwischen -10°C und +40°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 80°C und



- der dritten Stufe im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 75°C.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen unter Atmosphärendruck durchgeführt.

- Die erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen eignen sich hervorragend zur Applikation der enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe auf Pflanzen und/oder deren
- 10 Lebensraum. Sie gewährleisten die Freisetzung der aktiven Komponenten in der jeweils gewünschten Menge über einen längeren Zeitraum.

- Die erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen können entweder als solche oder nach vorherigem Verdünnen mit Wasser in der Praxis eingesetzt werden. Die
- 15 Anwendung erfolgt dabei nach üblichen Methoden, also z.B. durch Gießen, Verspritzen oder Versprühen.

- Die Aufwandmenge an den erfindungsgemäßen Mikrokapsel-Formulierungen kann innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Sie richtet sich nach den jeweili-
- 20 gen agrochemischen Wirkstoffen und nach deren Gehalt in den Mikrokapsel-Formulierungen.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.



## Herstellungsbeispiel

### Beispiel 1

- 5 Eine Lösung aus 30,36 g  $\beta$ -Cyfluthrin, 91,22 g Solvesso® 150, 0,12 g Tristyrylphenol-ethoxylat und 1,58 g Desmodur® N 3200 wird mit Hilfe eines Dispergators bei 10 000 Upm innerhalb von einer Minute in 145,12 g einer 1 gew.-%igen Lösung von Polyvinylalkohol (Mowiol 26-88®) in Wasser im Gemisch mit 0,06 g eines Silikon-Entschäumers dispergiert. Danach werden 0,86 g Triethanolamin zugegeben.
- 10 Das dabei entstehende Reaktionsgemisch wird innerhalb von einer Stunde auf 70°C aufgeheizt und weitere 4 Stunden unter langsamen Rühren bei 70°C gehalten. Nach dem anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur werden 30,0 g einer 2 gew.-%igen Lösung von Kelzan S® (Verdicker auf Xanthan-Basis) in Wasser und 0,54 g Konservierungsmittel (Preventol® D7) hinzugefügt. Man erhält auf diese Weise
- 15 300 g einer Mikrokapsel-Formulierung mit einem  $\beta$ -Cyfluthrin-Gehalt von 100 g/l und einer mittleren Partikelgröße von 4,3  $\mu$ m.

### Beispiel 2

- 20 Eine Lösung aus 30,36 g  $\beta$ -Cyfluthrin, 91,22 g Solvesso® 150, 0,12 g Tristyrylphenol-ethoxylat und 3,17 g Desmodur® N 3200 wird bei 17°C mit Hilfe eines Dispergators bei 10 000 Upm innerhalb von einer Minute in 145,12 g einer 1 gew.-%igen Lösung von Polyvinylalkohol (Mowiol 26-88®) in Wasser im Gemisch mit 0,06 g eines Silikon-Entschäumers dispergiert. Danach werden 0,62 g Monoethylen-
- 25 glykol zugegeben. Das dabei entstehende Reaktionsgemisch wird innerhalb von einer Stunde auf 70°C aufgeheizt und weitere 4 Stunden unter langsamen Rühren bei 70°C gehalten. Nach dem anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur werden 30,0 g einer 2 gew.-%igen Lösung von Kelzan S® (Verdicker auf Xanthan-Basis) in Wasser und 0,54 g Konservierungsmittel (Preventol® D7) hinzugefügt. Man erhält
- 30 auf diese Weise 300 g einer Mikrokapsel-Formulierung mit einem  $\beta$ -Cyfluthrin-Gehalt von 100 g/l und einer mittleren Partikelgröße von 4,3  $\mu$ m.



### Beispiel 3

5 Eine Lösung von 75,8 g Fenamiphos, 44,1 g Solvesso® 200, 2,30 g Toluylendiisocyanat und 2,65 g Desmodur® N 3400 wird bei 19°C mit Hilfe eines Dispergators bei 5 500 Umdrehungen pro Minute innerhalb von einer Minute in 141,7 g einer 1 gew.-%igen Lösung von Polyvinylalkohol (Mowiol 26-88®) in Wasser im Gemisch mit 0,06 g eines Silicon-Entschäumers dispergiert. Danach werden 2,72 g einer 50 gew.-%igen Lösung von Diethylentriamin in Wasser zugegeben. Das dabei  
10 entstehende Reaktionsgemisch wird innerhalb von einer Stunde auf 70°C erhitzt und weitere 4 Stunden unter langsamem Rühren bei 70°C gehalten. Nach dem anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur werden 30,0 g einer 2 gew.-%igen Lösung von Kelzan® S (Verdicker auf Xanthan-Basis) in Wasser und 0,6 g Konservierungsmittel (Preventol® D7) hinzugefügt. Man erhält auf diese Weise 300 g  
15 einer Mikrokapsel-Formulierung mit einem Fenamiphos-Gehalt von 240 g/l und einer mittleren Partikelgröße von 3,5 µm.

### Beispiel 4

20 Nach der im Beispiel 3 beschriebenen Methode wird eine Mikrokapsel-Formulierung hergestellt unter Verwendung der folgenden Substanzen.

Lösung:	75,8 g Fenamiphos
	45,4 g Solvesso® 200
25	2,77 g Toluylendiisocyanat
	2,16 g 2H-1,3,5-Oxadiazin-2,4,6-(3H,5H)-trion-3,5-bis-(6-isocyanato-hex-1-yl)
Wasser-Phase:	140,3 g 1 gew.-%ige Polyvinylalkohollösung in Wasser
30	0,06 g Silikon-Entschäumer



Amin: 2,92 g 50 gew.-%ige Diethylentriamin-Lösung

Zusatzstoffe: 30,0 g 2 gew.-%ige Kelzan® S-Lösung  
(Verdicker auf Xanthan-Basis)

5 0,54 g Konservierungsmittel ((Preventol® D7)

Man erhält auf diese Weise 300 g einer Mikrokapsel-Formulierung mit einem Fenamiphos-Gehalt von 240 g/l und einer mittleren Partikelgröße von 5,3 µm.

10 **Beispiel 5**

Eine Mischung aus 158,9 g Tebupirimfos, 3,03 g Toluylendiisocyanat und 3,5 g 2H-1,3,5-Oxadiazin-2,4,6-(3H, 5H)-trion-3,5-bis-(6-isocyanato-hex-1-yl) wird bei 14°C mit Hilfe eines Dispergators bei 8000 Upm innerhalb von 30 Sekunden in 280,9 g  
15 einer 1 gew.-%igen Lösung von Polyvinylalkohol (Mowiol 26-88®) in Wasser im Gemisch mit 0,1 g eines Silikon-Entschäumers dispergiert. Danach werden 3,6 g einer 50 gew.-%igen Lösung von Diethylen-triamin in Wasser zugegeben. Das dabei entstehende Reaktionsgemisch wird innerhalb von 2 Stunden auf 70°C aufgeheizt und dann unter langsamen Rühren weitere 4 Stunden auf 70°C gehalten. Nach dem  
20 anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur werden 500 g einer 2 gew.-%igen Lösung von Kelzan® S (Verdicker auf Xanthan-Basis) in Wasser hinzugefügt. Man erhält auf diese Weise 500 g einer Mikrokapsel-Formulierung mit einem Tebupirimfos-Gehalt von 300 g/l und einer mittleren Partikelgröße von 4,7 µm.

25 **Beispiel 6**

Eine Lösung von 171 g Tebupirimfos, 9 g Solvesso® 200 und 17,3 g Desmodur® N 3300 wird bei 18°C mit Hilfe eines Dispergators bei 6 000 Upm innerhalb von 1 Minute in 251 g einer 1 gew.-%igen Lösung von Polyvinylalkohol (Mowiol 26-88®)  
30 in Wasser dispergiert. Danach werden 26,7 g einer 10 gew.-%igen Lösung von Ethylendiamin in Wasser zugegeben. Das dabei entstehende Reaktionsgemisch wird



- innerhalb von 2 Stunden auf 55°C aufgeheizt und unter langsamem Rühren weitere 4 Stunden auf 55°C gehalten. Nach dem anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur werden 25,0 g einer 2 gew.-%igen Lösung von Kelzan® S (Verdicker auf Xanthan-Basis) in Wasser hinzugefügt. Man erhält auf diese Weise 500 g einer Mikro-
- 5 kapsel-Formulierung mit einem Tebupirimfos-Gehalt von 320 g/l und einer mittleren Partikelgröße von 5,1 µm.



**Verwendungsbeispiel**

5 Zum Überprüfen der Wirkstoff-Freisetzung werden jeweils 3 g einer Mikrokapsel-Formulierung in 1 Liter Wasser suspendiert und 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden jeweils 5 ml entnommen und zur Abtrennung der Mikrokapseln zentrifugiert. In der verbleibenden wäßrigen Phase wird nach der HPLC-Methode der Gehalt an Wirkstoff bestimmt.

Die Ergebnisse gehen aus der nachstehenden Tabelle hervor.

10

**Tabelle 1**

Beispiel Nr.	Gehalt an Wirkstoff
3	87 ppm
4	56 ppm



Patentansprüche

1. Mikrokapsel-Formulierungen, bestehend aus

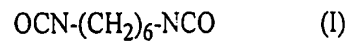
5 A) einer teilchenförmigen dispersen Phase aus

a) einem Reaktionsprodukt von

10 - mindestens einem Diamin, Polyamin, Dialkohol, Poly-  
alkohol und/oder Aminoalkohol mit

- einem Isocyanat-Gemisch, das bei der Dimerisierung  
und/oder Trimerisierung von Hexamethylen-1,6-diiso-  
cyanat der Formel

15



und/oder bei der Umsetzung von Hexamethylen-1,6-diiso-  
cyanat der Formel (I) mit Wasser und/oder Kohlendioxid  
20 anfällt,

gegebenenfalls im Gemisch mit Tolylendiisocyanat,

25 b) mindestens einem fungiziden Wirkstoff aus der Gruppe der  
Amino-Derivate, der Morpholin-Derivate oder der Azol-Der-  
ivate und/oder

mindestens einem insektiziden Wirkstoff aus der Gruppe der  
Phosphorsäureester, der Pyrethroide oder der Carbamate  
30 und/oder



mindestens einem herbiziden Wirkstoff aus der Gruppe der Acetanilide sowie

5 c) gegebenenfalls Zusatzstoffen besteht, wobei die Teilchen der dispersen Phase eine mittlere Partikelgröße zwischen 1 und 20  $\mu\text{m}$  aufweisen und

B) einer flüssigen, wäßrigen Phase.

10 2. Mikrokapsel-Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als fungizider Wirkstoff Spiroxamine enthalten ist.

3. Mikrokapsel-Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als fungizider Wirkstoff Fenpropidin enthalten ist.

15 4. Mikrokapsel-Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als insektizider Wirkstoff Fenamiphos enthalten ist.

20 5. Mikrokapsel-Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als insektizider Wirkstoff Tebupirimfos enthalten ist.

6. Mikrokapsel-Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als insektizider Wirkstoff Cyfluthrin enthalten ist.

25 7. Mikrokapsel-Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als insektizider Wirkstoff Betacyfluthrin enthalten ist.

8. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapsel-Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

30

$\alpha$ ) in einem ersten Schritt



mindestens einen fungiziden Wirkstoff aus der Gruppe der Amino-Derivate, der Morpholin-Derivate oder der Azol-Derivate und/oder

5                   mindestens einen insektiziden Wirkstoff aus der Gruppe der Phosphorsäureester, der Pyrethroide oder der Carbamate und/oder

mindestens einen herbiziden Wirkstoff aus der Gruppe der Acetanilide mit

10                   einem Isocyanat-Gemisch, das bei der Dimerisierung und/oder Trimerisierung von Hexamethylen-1,6-diisocyanat der Formel



15                   und/oder bei der Umsetzung von Hexamethylen-1,6-diisocyanat der Formel (I) mit Wasser und/oder Kohlendioxid anfällt,

gegebenenfalls im Gemisch mit Toluylendiisocyanat,

20                   sowie gegebenenfalls mit einem organischen Lösungsmittel und gegebenenfalls einem Emulgator vermischt,

β)               die so hergestellte Mischung dann in einem zweiten Schritt in Wasser, gegebenfalls im Gemisch mit Zusatzstoffen, dispergiert und

25

γ)               die so hergestellte Dispersion in einem dritten Schritt mit mindestens einem Diamin, Polyamin, Dialkohol, Polyalkohol und/oder Aminoalkohol, gegebenenfalls im Gemisch mit Wasser, versetzt und danach gegebenfalls noch Zusatzstoffe hinzufügt.

30



9. Verwendung von Mikrokapsel-Formulierungen gemäß Anspruch 1 zur Applikation der enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: al Application No

PCT/EP 99/06199

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 A01N25/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 841 088 A (BAYER AG) 13 May 1998 (1998-05-13) page 1, line 23 - line 50 ---	1-9
X	GB 2 206 492 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 11 January 1989 (1989-01-11) claims page 4, line 5 - line 17 ---	1-9
X	EP 0 322 820 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 5 July 1989 (1989-07-05) claims page 4, line 51 - line 56 -----	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 January 2000

Date of mailing of the international search report

15/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decorte, D



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 99/06199

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0841088 A	13-05-1998	DE 19646110 A JP 10137578 A	14-05-1998 26-05-1998
GB 2206492 A	11-01-1989	JP 1013003 A JP 2117827 C JP 8018937 B AU 597557 B CA 1302241 A CH 674606 A DE 3821807 A ES 2007522 A FR 2617677 A IT 1226146 B US 4889719 A	17-01-1989 06-12-1996 28-02-1996 31-05-1990 02-06-1992 29-06-1990 19-01-1989 16-06-1989 13-01-1989 19-12-1990 26-12-1989
EP 0322820 A	05-07-1989	JP 1172306 A JP 2676082 B AU 2748588 A CA 1335074 A CN 1034655 A, B DE 3880118 A EG 19624 A ES 2009475 A FR 2625074 A GB 2214080 A, B IT 1227898 B MX 14275 A NZ 227471 A SG 47092 G TR 26662 A US 5306499 A US 5063059 A	07-07-1989 12-11-1997 29-06-1989 04-04-1995 16-08-1989 13-05-1993 27-07-1995 16-09-1989 30-06-1989 31-08-1989 14-05-1991 01-09-1993 27-08-1991 12-06-1992 04-07-1994 26-04-1994 05-11-1991



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 99/06199

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 A01N25/28

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 841 088 A (BAYER AG) 13. Mai 1998 (1998-05-13) Seite 1, Zeile 23 - Zeile 50 ----	1-9
X	GB 2 206 492 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 11. Januar 1989 (1989-01-11) Ansprüche Seite 4, Zeile 5 - Zeile 17 ----	1-9
X	EP 0 322 820 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 5. Juli 1989 (1989-07-05) Ansprüche Seite 4, Zeile 51 - Zeile 56 -----	1-9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Januar 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/02/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Decorte, D



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. les Aktenzeichen

PCT/EP 99/06199

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0841088 A	13-05-1998	DE 19646110 A	14-05-1998
		JP 10137578 A	26-05-1998
GB 2206492 A	11-01-1989	JP 1013003 A	17-01-1989
		JP 2117827 C	06-12-1996
		JP 8018937 B	28-02-1996
		AU 597557 B	31-05-1990
		CA 1302241 A	02-06-1992
		CH 674606 A	29-06-1990
		DE 3821807 A	19-01-1989
		ES 2007522 A	16-06-1989
		FR 2617677 A	13-01-1989
		IT 1226146 B	19-12-1990
		US 4889719 A	26-12-1989
EP 0322820 A	05-07-1989	JP 1172306 A	07-07-1989
		JP 2676082 B	12-11-1997
		AU 2748588 A	29-06-1989
		CA 1335074 A	04-04-1995
		CN 1034655 A, B	16-08-1989
		DE 3880118 A	13-05-1993
		EG 19624 A	27-07-1995
		ES 2009475 A	16-09-1989
		FR 2625074 A	30-06-1989
		GB 2214080 A, B	31-08-1989
		IT 1227898 B	14-05-1991
		MX 14275 A	01-09-1993
		NZ 227471 A	27-08-1991
		SG 47092 G	12-06-1992
		TR 26662 A	04-07-1994
		US 5306499 A	26-04-1994
		US 5063059 A	05-11-1991